

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ в условиях ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ

**Представлены результаты исследования процесса  
деструкции тиоцианатов пероксидом водорода  
в кавитационном реакторе струйного типа.**

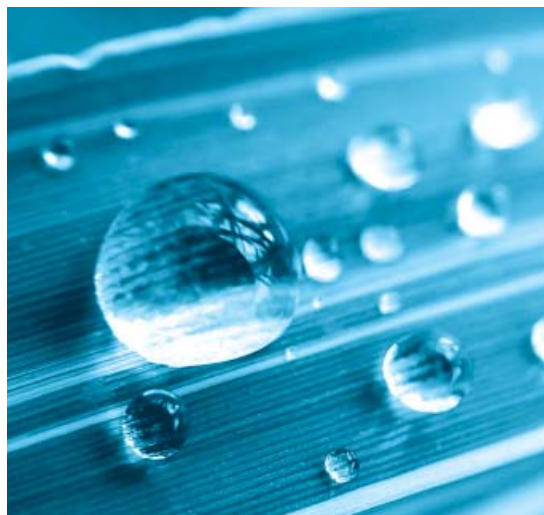
## Введение

**В** последние годы возрастает интерес к комбинированным окислительным физико-химическим процессам, протекающим в условиях кавитации [1]. Применение акустических, гидродинамических и теплофизических эффектов кавитации является перспективным для усовершенствования и интенсификации технологических процессов в различных отраслях производства и в медицине, а также для обработки промышленных сточных и оборотных вод [2]. Имеется достаточно много данных по использованию кавитации для инициирования, либо активации радикально-цепных реакций окисления биорезистентных поллютантов органической природы [3]. Однако практически отсутствуют работы по изучению роли кавитации в процессах окисления нелетучих неорганических серосодержащих соединений – тиоцианатов.

Традиционно тиоцианаты присутствуют в сточных и оборотных водах гальванических цехов, газогенераторных станций, коксохимических производств, предприятий цветной и черной металлургии, а также предприятий по добыче и переработке рудного золота. Например, в процессах выщелачивания золота тиоцианаты ( $\text{SCN}^-$ ) образуются при взаимодействии цианидов ( $\text{CN}^-$ ) с сульфидами, присутствующими в технологических растворах при переработке упорных руд, что приводит к повышению удельного расхода цианида на единицу продукции и негативному влиянию на процессы сорбционного выщелачивания золота [4]. Все процессы при переработке золотосодержащих концен-

**Б. А. Цыбикова\***,  
кандидат технических  
наук, научный  
сотрудник  
лаборатории  
инженерной экологи-  
и, Федеральное  
государственное  
бюджетное  
учреждение науки  
Байкальский институт  
природопользования  
Сибирского  
отделения Российской  
академии наук  
(БИП СО РАН)

**С. Л. Будаев**,  
аспирант  
лаборатории  
инженерной  
экологии,  
Федеральное  
государственное  
бюджетное  
учреждение науки  
Байкальский институт  
природопользования  
Сибирского  
отделения Российской  
академии наук  
(БИП СО РАН)



тратов являются водоемкими, при этом образуется большое количество высокотоксичных сточных и оборотных вод. Следует отметить, что тиоцианаты кроме токсичности для аквасистем отличает устойчивость к разложению большинством методов, используемых для эффективного обезвреживания цианидов.

Имеются немногочисленные данные по обезвреживанию цианидсодержащих растворов с использованием акустической кавитации [5,6]. Авторами установлено, что в результате действия кавитации генерируется пероксид водорода и создаются условия для эффективного окисления цианидов.

Целью данной работы являлось исследование процесса каталитической деструкции тиоцианатов пероксидом водорода в условиях низконапорной гидродинамической кавитации.

\* Адрес для корреспонденции: [belegmats@binm.bscnet.ru](mailto:belegmats@binm.bscnet.ru)

## Материалы и методы исследования

Окислительную деструкцию тиоцианатов в водных растворах осуществляли с использованием системы Раффа ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$ ) в условиях низконапорной гидродинамической кавитации (НГДК) в проточном реакторе струйного типа. Объектами исследования являлись модельные растворы тиоцианатов с концентрацией  $\text{SCN}^-$ -ионов 0,86–17,2 ммоль/л. В качестве катализатора использовали соль железа (III)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для корректировки реакции среды использовали 0,1 н  $\text{HCl}$ . Окисление проводили при значениях  $\text{pH} < 3,0$ . Концентрацию тиоцианат-ионов в растворе контролировали спектрофотометрическим методом на приборе КФК-3-01 [7]. Концентрацию ионов железа определяли фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой [8]. Концентрацию пероксида водорода определяли титриметрическим методом с перманганатом калия [9]. Для контроля значений  $\text{pH}$  и температуры среды использовали иономер  $\text{pH}$  150 МИ [10].

Исследования проводили на экспериментальной установке [11] с термостатированием ( $20 \pm 2$  °С), состоящей из усреднителя, генератора кавитации и вертикального многоступенчатого насоса Grundfos CRNE1-15 со встроенным частотным преобразователем (рис. 1). Эксперименты проводили в циркуляционном режиме (объем обрабатываемого раствора 12 л) при давлении гидродинамического потока 1,0–5,0 атм.

В качестве генератора гидродинамической кавитации струйного типа использовали форсунки двух типов – коническую и тороидальную (рис. 2). Во втором случае генератор гидродинамических колебаний представляет собой корпус с входным и выходным коническими соплами и кавитационной камерой с расположенным в ней элементом вторичной кавитации; последний выполнен в виде кольца, размещенного радиально к ее оси в проточке (т.е. работа устройства создается за счет дополнительного снижения давления при обтекании препятствия).

Результаты проведенных ранее расчетов [12] свидетельствуют о преимуществах использования форсунок с диаметром входного сопла 4 мм, т.к. критическое давление, т.е. давление протекающей через форсунку жидкости, при котором возникает собственно кавитация, минимально, а производительность устройства максимальна. Эксперименты в данной работе проводились с использованием форсунок с диаметром входного сопла 4 мм. Сравнительные

**А. А. Батоева,**  
кандидат технических наук, доцент, заведующая лабораторией инженерной экологии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН)

эксперименты в статическом режиме проводились в стеклянном реакторе объемом 200 мл с барботированием воздуха.

## Результаты и их обсуждение

При изучении влияния кавитации на процесс окисления тиоцианатов необходимо, прежде всего, учитывать влияние конструктивных особенностей реактора низконапорной гидродинамической кавитации. В данном случае геометрия форсунки при гидродинамической кавитации существенно влияет на окисление тиоцианатов. Сравнительные эксперименты по окислительной деструкции тиоцианат-ионов при найденных ранее в статическом реакторе с перемешиванием оптимальных мольных соотношениях, равных  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}] = 3:1:0,2$  [13] и значениях кислотности среды

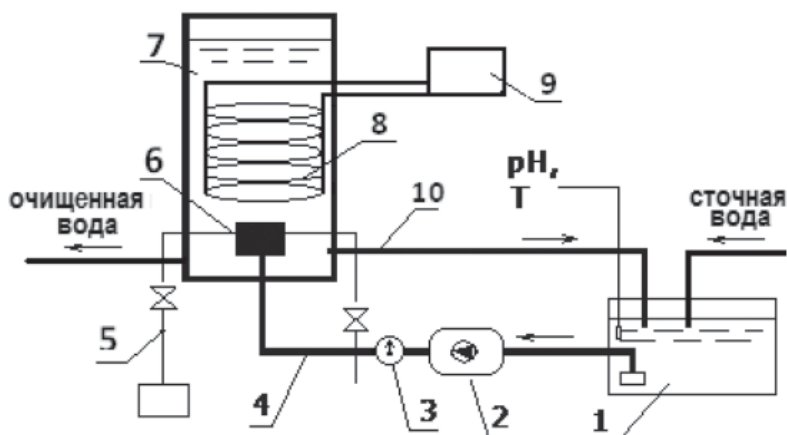


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – усреднитель; 2 – насос CRNE 1-15; 3 – манометр; 4 – подающая линия; 5 – подача окислителя; 6 – генератор; 7 – реакционная зона аппарата; 8 – холодильник; 9 – термостат ТЖ ТС-12; 10 – циркуляционный контур.

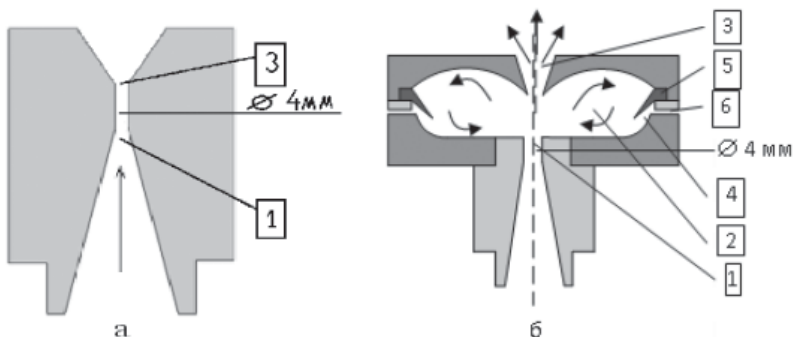
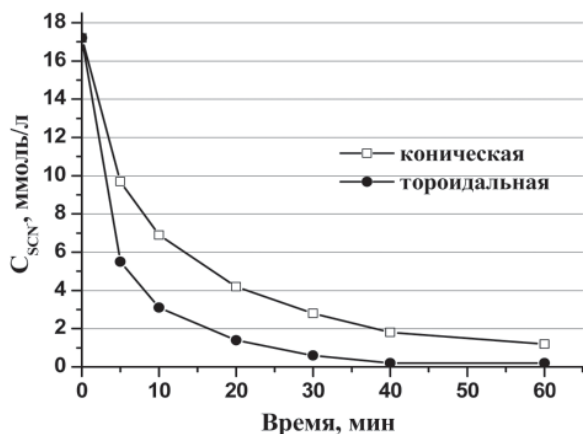
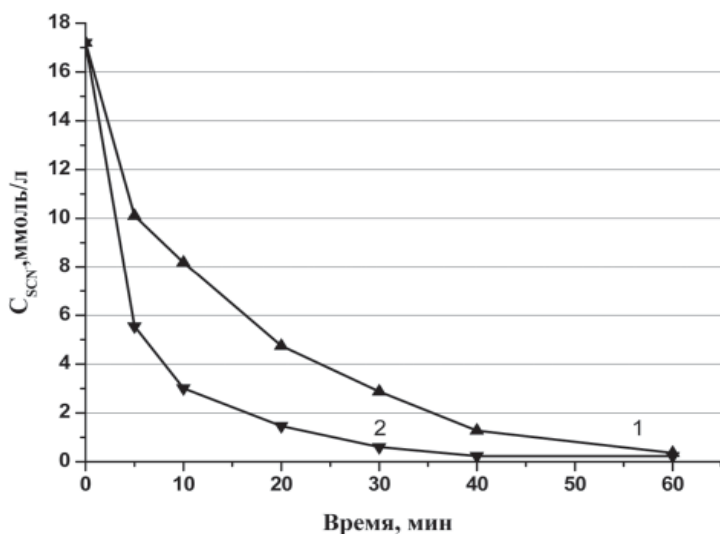


Рис. 2. Схема генераторов кавитации: а) коническая, б) тороидальная. 1 – входное сопло, 2 – кавитационная камера, 3 – выходное сопло, 4 – ниша в виде проточки, 5 – кольцо, 6 – отверстия для подачи воздуха (газа) или жидкости.



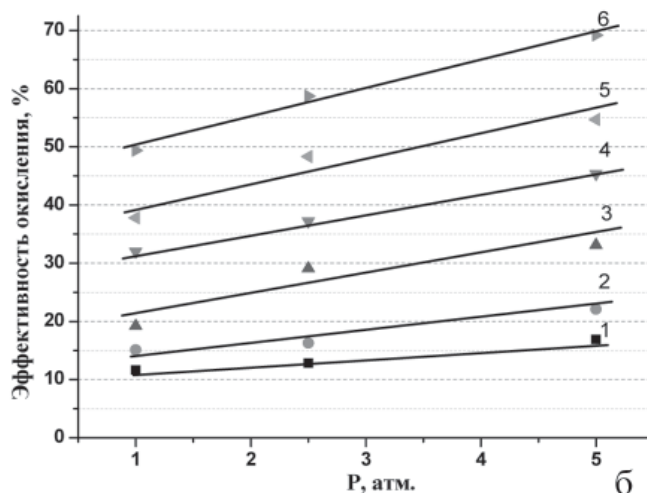
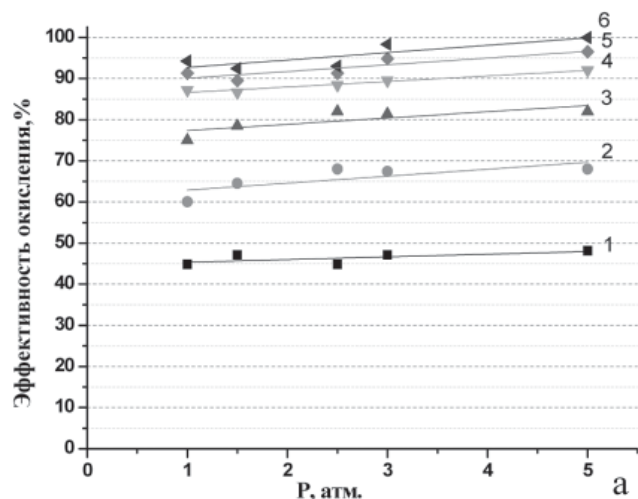
**Рис. 3.** Каталитическая деструкция тиоцианат-ионов в реакторе НГДК в зависимости от типа форсунки.  $P=2,5$  атм,  $d=4$  мм.



**Рис. 4.** Каталитическая деструкция тиоцианат-ионов в различных условиях: 1 – в статическом режиме в стеклянном реакторе с перемешиванием, 2 – в кавитационном режиме в реакторе НГДК.  $C_0(\text{SCN}^-)=17,2$  ммоль/л,  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}] = 3:1:0,2$ ,  $P=2,5$  атм.

↓ **Рис. 5.** Эффективность окисления тиоцианатов в кавитаторе в зависимости от давления ( $P$ ).

$C_0(\text{SCN}^-)=17,2$  ммоль/л, а –  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]=3:1:0,2$ ; б –  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]=3:1:0,05$ ; б: 1 – через 5 мин, 2 – 10 мин, 3 – 20 мин, 4 – 30 мин, 5 – 40 мин, 6 – 60 мин.



2,8, в реакторе НГДК с использованием разных типов форсунок показали, что в случае с тороидальной форсункой наблюдается не только увеличение начальной скорости окисления тиоцианатов в 1,5 раза, но и практически полная деструкция тиоцианатов (рис. 3). Это объясняется тем, что при применении тороидальной форсунки количество жидкости, попадающей в кавитационную камеру из-за смещения оси входного сопла, приводит к косоструйности внутри камеры, что увеличивает длину контакта транзитной струи с водоворотными областями, увеличивая силу трения, закручивающую жидкость в полости генератора, и, как следствие, приводит к снижению числа кавитации [12]. Дальнейшие эксперименты проводили с использованием тороидальной форсунки.

Экспериментально установлено, что кавитационное воздействие позволяет существенно интенсифицировать процесс окисления тиоцианат-ионов при осуществлении комбинированного метода (система Раффа + кавитация) (рис. 4), значение начальной скорости реакции окисления тиоцианат-ионов составляет 2,34 ммоль/л·мин, а в сравнительном эксперименте в статическом режиме – 1,44 ммоль/л·мин.

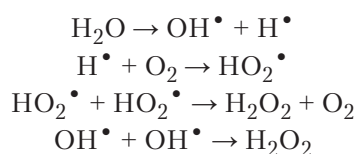
Гидродинамическую кавитацию принято характеризовать безразмерным параметром – числом кавитации  $\sigma$ , обратно пропорциональным связанному со скоростью течения жидкости, которая, в свою очередь, напрямую зависит от давления. Увеличение рабочего давления приводит к снижению числа  $\sigma$ , а значит к развитию кавитации (табл. 1) и интенсификации процесса окисления (рис. 5). Известно, что в водных растворах кавитация сопровождается образованием, ростом и схлопыванием кавитационных пузырей. Под воздействием эффектов кавитации в жидкости образуются локальные области с высо-

**Таблица 1**

Рассчитанные значения чисел кавитации

P, атм.	Q, л/мин	v, м/сек	$\sigma$
0,9	10,71	14,21	0,982
1,1	11,20	14,85	0,899
1,5	12,55	16,64	0,716
2,5	15,43	20,46	0,474
2,9	16,30	21,62	0,424
3,2	16,97	22,57	0,391
5,0	20,04	26,52	0,281

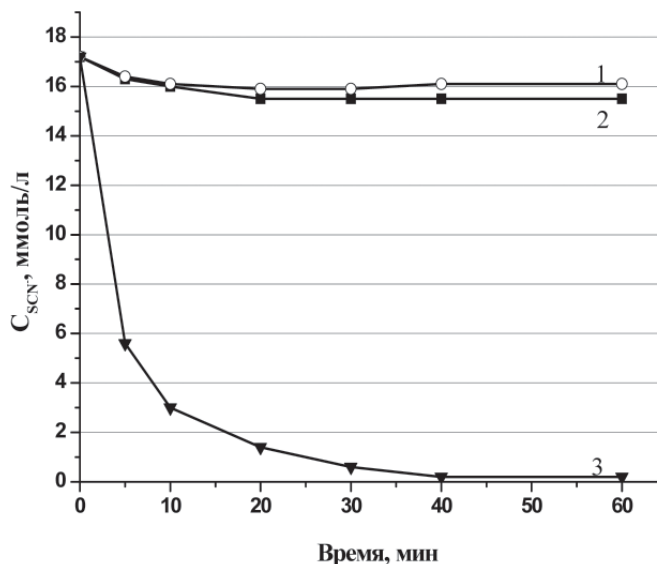
кими значениями температур и давлений, в которых и образуются высокорекреационные частицы, в том числе гидроксильные  $\text{OH}^\bullet$  радикалы, которые далее рекомбинируют с образованием пероксида водорода [14, 15]:



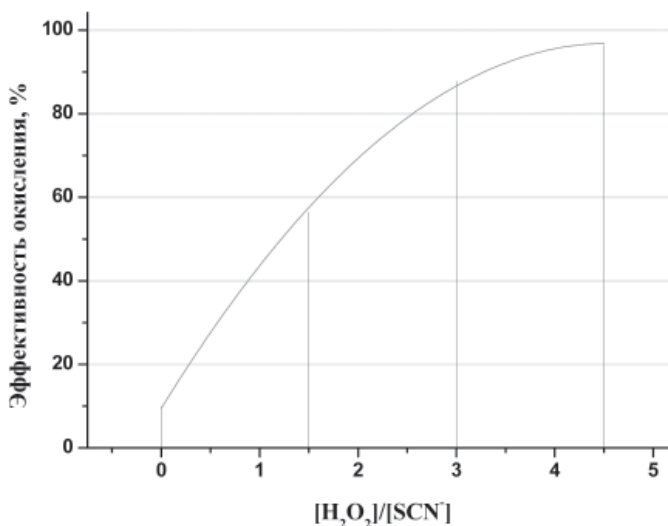
Действительно, нами зафиксировано прямое окисление тиоцианатов в кавитирующем потоке. Однако процесс протекает достаточно медленно, степень деструкции исходного вещества достигает лишь 6,7 % после 60 мин обработки (рис. 6). В сравнительном эксперименте с кавитацией в присутствии ионов  $\text{Fe}^{3+}$  деструкция  $\text{SCN}^-$  составила  $\approx 10$  %. Эти данные свидетельствуют о том, что интенсифицирующие факторы и эффекты влияния гидродинамического кавитационного поля на водные растворы нельзя объяснять лишь кавитационным перемешиванием воды и воздуха, т.е. интенсификацией массообменных процессов, и подтверждают наличие химических превращений при кавитационной активации, что вполне согласуется с литературными данными [16].

Кроме того, нами установлено, что на эффективность деструкции  $\text{SCN}^-$  в большей мере влияет концентрация пероксида водорода, добавленного в тиоцианатсодержащий раствор (рис. 7). Так, при кавитационной обработке при давлении 2,5 атм и при исходном соотношении  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]=4,5:1$  уже через 20 мин наблюдается практически полная деструкция.

Однако при меньших концентрациях тиоцианат-ионов (0,86 ммоль/л) наблюдаются другие зависимости (табл. 2). Сравнение полученных данных в статическом реакторе и в реакторе НГДК при давлении 2,5 атм и различных исходных концентрациях ионов железа показало, что в условиях развитой



**Рис. 6.** Окисление тиоцианат-ионов  $C_0(\text{SCN}^-)=17,2$  ммоль/л в кавитационном поле ( $P=2,5$  атм) при различных условиях: 1 – без добавления реактивов, 2 – в присутствии ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]=1:0,2$ ), 3 –  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]=3:1:0,2$ .



**Рис. 7.** Окисление тиоцианат-ионов в кавитационном поле в зависимости от концентрации пероксида водорода.  $C_0(\text{SCN}^-)=17,2$  ммоль/л,  $[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]=1:0,2$ ,  $P=2,5$  атм.

**Таблица 2**

Начальная скорость реакции окисления и степень деструкции тиоцианат-ионов в различных условиях

Начальные условия	В статическом режиме в стеклянном реакторе		В кавитационном режиме в реакторе НГДК		
	$[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$
$[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$	1:0,2	1:0,4	1:0,2	1:0,4	1:0,4
P, атм	д.о.-	д.о.-	2,5	2,5	5,0
W <sub>0</sub> , ммоль/л·мин	0,032	0,056	0,046	0,064	0,072
Эффективность деструкции, %	45,0	81,4	48,8	85,0	99,7

Примечание:  $C_0(\text{SCN}^-)=0,86$  ммоль/л,  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SCN}^-]=3:1$ , время обработки 80 мин. д.о. – давление отсутствует.



кавитации также наблюдается ускорение в 1,14-1,44 раза, однако разница в значениях эффективностей деструкции даже через 80 мин составляет лишь 3-4 %. При этом установлено, что эффективность процесса деструкции в данном концентрационном диапазоне в значительной степени зависит от исходного мольного соотношения  $[\text{SCN}^-]$ :  $[\text{Fe}^{3+}]$  – увеличение концентрации ионов железа в два раза приводит к ускорению процесса и возрастанию эффективности деструкции  $\text{SCN}^-$  в  $\approx 1,8$  раза. Повышение же рабочего давления до 5,0 атм при мольном соотношении  $[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]=1:0,4$  значительно интенсифицирует процесс, наблюдается почти полная деструкция тиоцианатов (99,7 %).

## Заключение

**В**первые рассмотрена возможность использования низконапорной гидродинамической кавитации для окисления нелетучих неорганических соединений – тиоцианатов. Установлено, что при осуществлении комбинированного метода окисления (система Раффа + кавитация), кавитационное воздействие позволяет значительно интенсифицировать процесс каталитического окисления тиоцианатов. Нами зафиксировано прямое окисление тиоцианатов в кавитирующем потоке, что можно считать косвенным доказательством образования гидроксильных радикалов и пероксида водорода. Полученные результаты свидетельствуют о том, что интенсифицирующие факторы и эффекты влияния гидродинамического кавитационного поля на водные растворы нельзя объяснять лишь

## Ключевые слова:

тиоцианаты,  
сточные воды,  
окисление,  
гидродинамическая  
кавитация

кавитационным перемешиванием воды и воздуха, т.е. интенсификацией массообменных процессов, и подтверждают наличие химических превращений при кавитационной активации. Кроме того, установлено, что на эффективность деструкции  $\text{SCN}^-$  в кавитационном поле в большей мере влияет концентрация пероксида водорода, добавленного в тиоцианатсодержащий раствор и при меньших концентрациях (до 50 мг/л) эффективность процесса деструкции в значительной степени зависит от исходной концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Кроме того, установлено, что эффективность кавитационного воздействия и, как следствие, степень окислительной деструкции во многом определяется конструктивными особенностями генераторов и установок.

## Литература

1. Arrojo S. A theoretical study of hydrodynamic cavitation /Arrojo S., Benito Y. // Ultrasonic Sonochemistry. 2008. V. 15. P. 203–211.
2. Gogate P. R. Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes // Adv. Environ. Res. 2002. V. 6. P. 335-358.
3. Chakinala A.G. Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process / Chakinala A.G., Gogate P. R., Burgess A.E., Bremer D.H. // Ultrasonic Sonochemistry. 2008. V. 15. № 1. P. 49-54.
4. Совмен В.К. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера / В.К. Совмен, В.Н. Гуськов, А.В. Белый. Новосибирск: Наука, 2007. 144 с.



5. Iordache I. Sonochemical Enhancement of Cyanide Ion Degradation from Wastewater in the Presence of Hydrogen Peroxide / Iordache I., Nechita M.T., Aelenei N, Rosca I., Apostolescu G., Pertonariu M. // Polish Journal of Environmental Studies. 2003. V. 12. № 6. P. 735-737.
6. Yazici E.A. Generation of hydrogen peroxide and removal of cyanide from solutions using ultrasonic waves / Yazici E.A., Devenci H., Alp J., Uslu T // J. Desalination. 2007. V. 216. P. 209-221.
7. Lahti M. Spectrophotometric Determination of Thiocyanate in Human Saliva / Lahti M., Viipo L., Jari Hovinen // J. Chem. Ed. 1999. V. 76. № 9. P. 1281-1282.
8. ПНД Ф 14.1:2.50-96. Методика выполнения измерений массовых концентраций общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Москва, 1996 (издание 2004 г.).
9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
10. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом. Москва, 1997 (издание 2004 г.).
11. Патент РФ № 94564. Устройство для очистки промышленных сточных вод. Рязанцев А.А., Батоева А.А., Хандархаева М.С. Оpubл. 27.05.2010. Бюл. № 15.
12. Батоева А.А.С. Перспективы применения низконапорной гидродинамической кавитации в процессах очистки сточных вод / А.А. Батоева, Д.Г. Асеев, М.Р. Сизых, М.С. Хандархаева // Вода. Химия и экология. 2011. № 9. С. 27-31.
13. Просяников Е.Д.. Извлечение цианистого водорода из отработанных растворов цианирования сульфидных флотоконцентратов / Е.Д. Просяников, Б.А. Цыбикова, А.А. Батоева, А.А. Рязанцев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2009. № 1. С. 98–105.
14. Suslick K.S. Chemistry induced by hydrodynamic cavitation / Suslick K. S., Mdeleleni M. M., Ries J. T. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 9303-9304.
15. Flint B.E. The temperature of cavitation / Flint B. E., Suslick K. S. // Science, New Series. 1991. V. 253. № 5026. P. 1397–1399.
16. Витенько Т.Н. Механизм активирующего действия гидродинамической кавитации на воду / Т.Н. Витенько, Я.М. Гумницкий // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 25. С. 422–432.



B.A. Tsybikova, S.L. Budaev, A.A. Batoeva

## CATALYTIC DEGRADATION OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS IN HYDRODYNAMIC CAVITATION

The results of investigation of thiocyanate destruction by hydrogen peroxide in

cavitation jet reactor are presented.

**Key words:** thiocyanates, waste water, oxidation, hydrodynamic cavitation